

## PRODUCTION OF AQUEOUS DISPERSION CONTAINING POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Publication number: JP2001064304

Publication date: 2001-03-13

Inventor: ERIGUCHI TAKESHI; KAMIYA HIROKI

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- international: C08F2/22; C08F114/26; C08J9/00; C08F2/12;  
C08F114/00; C08J9/00; (IPC1-7): C08F2/22;  
C08F114/26; C08J9/00

- european:

Application number: JP19990238360 19990825

Priority number(s): JP19990238360 19990825

**Report a data error here**

### Abstract of JP2001064304

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an aqueous dispersion that can give a stretched porous object having excellent mechanical properties by polymerizing tetrafluoroethylene in an aqueous medium containing a surfactant having a specified critical micelle concentration. **SOLUTION:** Tetrafluoroethylene is polymerized at 50-120 deg.C under a pressure of 6-40 kg/cm<sup>2</sup> in an aqueous medium containing 0.01-0.2 wt.% surfactant represented by the formula: C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>X and having a critical micelle concentration of at most 0.02 mol/l to obtain an aqueous dispersion containing polytetrafluoroethylene in a concentration of 20-40 wt.%. This dispersion is diluted with water to a polytetrafluoroethylene concentration of 10-20 wt.% and vigorously agitated to agglomerate the polytetrafluoroethylene, and the agglomerates are dried at 10-250 deg.C to obtain a polytetrafluoroethylene powder. In the formula, (n) is 7-12; X is COOM or SO<sub>3</sub>M; and M is an H ion, an alkali metal ion, or an ammonium ion, provided that the case in which M is an ammonium ion is excluded when n=7.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-64304

(P2001-64304A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 F 2/22		C 0 8 F 2/22	4 F 0 7 4
114/26		114/26	4 J 0 1 1
C 0 8 J 9/00	CEW	C 0 8 J 9/00	CEW 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-238360

(22) 出願日 平成11年8月25日 (1999.8.25)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 江里口 武

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 神谷 浩樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 100090918

弁理士 泉名 謙治 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリテトラフルオロエチレンを含む水性分散液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のファインパウダー及びそれから得られる破断強度等の機械的特性の優れた延伸多孔質体を製造するための PTFE の水性分散液の製造方法を提供する。

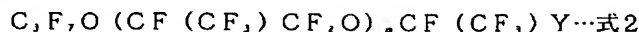
【解決手段】 臨界ミセル濃度 0.02 モル/l 以下の界面活性剤の存在下の重合により PTFE の水性分散液を製造する。該水性分散液を凝集してファインパウダーを得、次いで、これをペースト押し出し、延伸して PTFE 多孔質体を得る。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 臨界ミセル濃度が0.02モル/l以下の界面活性剤が存在する水性媒体中でテトラフルオロエチレンを重合することを特徴とする、ポリテトラフルオロエチレンを含む水性分散液の製造方法。

【請求項2】 前記界面活性剤が、式1で表される化合物（式中、nは7～12の整数、Xは、 $-\text{COOM}$ 又は $-\text{SO}_3\text{M}$ である。Mは水素イオン、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンである。但し、nが7のとき、\*



【請求項4】 請求項1、2又は3記載の製造方法で製造された水性分散液中のポリテトラフルオロエチレンを凝集して得られる粉末状のポリテトラフルオロエチレンのファインパウダー。

【請求項5】 請求項4記載のファインパウダーをペースト押出しにより成形し、該成形体を250℃以上の温度で延伸して得られるポリテトラフルオロエチレンの多孔質体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEともいう）を含む水性分散液の製造方法、及び該水性分散液から得られるPTFEのファインパウダー、及び該ファインパウダーの二次加工により得られる優れた強度を有する延伸多孔質体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 PTFEのファインパウダーは、一般にテトラフルオロエチレン（以下、TFEともいう）を水性媒体中で界面活性剤を使用して重合する、所謂乳化重合法によって製造された水性分散液からの凝集により得られる。上記界面活性剤としては、多くの場合、重合中の分散体粒子の安定性に優れるペルフルオロオクタン酸アンモニウムが用いられている。

【0003】 分散体粒子を凝集させて得られるファインパウダーは、これを適当な助剤、例えば、流動パラフィン、ナフサ、ホワイトオイル等とともに押出し成形することにより管、棒、フィルムのような成形体を製造し、該成形体を高温にて延伸加工することで、PTFEの延伸多孔質体を得られることは公知である。

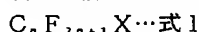
【0004】 しかし、従来、このようにして製造されたPTFEのファインパウダーから得られる延伸多孔質体は、破断強度等の機械的特性が低いという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、優れた機械的特性を有する延伸多孔質体を最終的に得るためのPTFEを含む水性分散液の製造方法を提供する。

【0006】 また、本発明の別の目的は、上記PTFEを含む水性分散液から得られるPTFEのファインパウ

\*Mがアンモニウムの場合を除く。)から選ばれる、請求項1記載の製造方法。



【請求項3】 前記界面活性剤が、式2で表される化合物（式中、mは、0～2の整数、Yは、 $-\text{COOM}$ であり、Mは水素イオン、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンである。）から選ばれる、請求項1記載の製造方法。

ダー及び該ファインパウダーから得られる優れた機械的特性を有する延伸多孔質体を提供する。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、TFEの水性媒体中での重合時に存在させる界面活性剤の有する臨界ミセル濃度が、該重合によって製造されるPTFEのファインパウダーの二次加工によって得られる延伸多孔質体の強度と関係することを新たに見出した。そのメカニズムは、臨界ミセル濃度の小さな乳化剤を特に重合の初期に使用することにより、結晶性のより高いPTFEを得る重合が可能になるためと考えられる。これにより、臨界ミセル濃度が特有の範囲の界面活性剤を使用することにより、優れた機械的特性を有するPTFEの多孔質体を製造することに成功した。

【0008】 かくして、本発明は、臨界ミセル濃度が0.02モル/l以下の界面活性剤が存在する水性媒体中でTFEを重合することを特徴とする、PTFEを含む水性分散液の製造方法にある。

【0009】 また、本発明は、上記で得られた水性分散液中のPTFEを凝集して得られる粉末状のPTFEのファインパウダーにある。

【0010】 更に、本発明は、上記で得られたファインパウダーをペースト押出し後、250℃以上の温度で延伸して得られるPTFEの多孔質体にある。

## 【0011】

【発明の実施の形態】 本発明では、臨界ミセル濃度（以下、CMCともいう）が、0.02モル/l以下という特有の範囲の界面活性剤を用いることが重要である。ここでいう臨界ミセル濃度とは、界面活性剤の濃度—水の表面張力の関係を示すグラフより定められる。即ち、界面活性剤の濃度の増大につれて、一般的に水の表面張力は低下するが、前者が増大しても後者がもはや低下しなくなる界面活性剤の濃度を臨界ミセル濃度という。本発明で、臨界ミセル濃度は、25℃における値をいうが、界面活性剤がミセルの形成を始める最低温度であるところのクラフト（Krafft）点が25℃以上の界面活性剤については、クラフト点の温度における値をいう。

【0012】 界面活性剤の臨界ミセル濃度が0.02モル/lを超える場合には、重合により得られるPTFEのファインパウダーに基づく延伸多孔質体の機械的特性

が低下してしまう。なかでも、臨界ミセル濃度が、0.01モル/l以下が特に好ましいことが見いだされた。臨界ミセル濃度は、小さければそれだけ強度が増大し好ましいが、一方、重合の安定性から、その下限は、0.00001モル/l以上が好ましい。

【0013】本発明で使用する、臨界ミセル濃度が上記範囲を有する界面活性剤としては、種々のものが挙げられる。例えば、カチオン性の界面活性剤であれば、カルボン酸型、硫酸エステル型、スルホン酸型又はリン酸エステル型の含フッ素界面活性剤等が挙げられ、アニオン性の界面活性剤であれば、4級アンモニウム型の含フッ素界面活性剤等が挙げられる。また、中性や両性イオンの含フッ素界面活性剤も使用できる。

【0014】本発明で使用する代表的な界面活性剤としては、好ましくは、以下の式1の化合物を挙げることができる。

【0015】 $C_nF_{2n+1}X$ …式1

式1において、nは7~12の整数である。nが7より小さい場合は、界面活性効果が低く、一方、nが12を超える場合には、界面活性剤としての水溶性が低下し、\*20

$C_mF_mO(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)Y$ …式2

式2において、mは0~2の整数であるが、1が好ましい。mが3以上であると水溶性が低下し、界面活性効果が低く、水性分散液は得られない。Yは、親水基部分で、 $-COOM$ であり、Mは、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンであるが、好ましくはアンモニウムイオンである。式2の界面活性剤のなかでも、 $C_mF_mOCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ が特に好ましい。

【0020】式2の界面活性剤は、通常、ヘキサプロピレンオキシド（以下、HFPOという）からKF等の金属フッ化物の存在下でHFPOダイマー、HFPOトリマー、HFPOテトラマーからなるオリゴマーを合成した後、これを更に加水分解してカルボン酸を得、次いでアンモニア水又はアルカリ金属水酸化物を加えることによって得られる。

【0021】本発明において、界面活性剤は、多くの場合、1種を用いるが、2種以上を併用してもよい。この場合、上記範囲の臨界ミセル濃度を有する界面活性剤に加えて、上記範囲の臨界ミセル濃度を有さない界面活性剤を併用することもでき、例えば、ポリマーの分散体粒子の安定化のため、ペルフルオロオクタン酸アンモニウム等を併用してもよい。

【0022】本発明において、水性媒体に対する界面活性剤の存在量は、0.2重量%（外掛け数値）以下であるのが好ましい。存在量が多いと、アスペクト比の大きい分散体粒子が生成し、分散体粒子の安定性を損なう。また、重合速度が極端に低下しないように界面活性剤は0.01重量%以上存在させることが好ましい。なかでも、界面活性剤の存在量は、0.03~0.1重量%で

\*界面活性効果が低く、水性分散液は得にくい。なかでも、nは、8~10であることが好ましく、特にnは9が適切である。なお、ペルフルオロアルキル基（ $-C_nF_{2n+1}$ ）は、直鎖状でも分岐状でもよい。

【0016】Xは、界面活性剤（式1）の親水基部分で、 $-COOM$ 又は $-SO_3M$ であり、Mは水素イオン、又はナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属イオン、又はアンモニウムイオンであり、好ましくはアンモニウムイオンである。但し、式1において、ペルフルオロアルキル基のnが7のとき、Mがアンモニウムの場合は除かれる。

【0017】界面活性剤（式1）のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩は、通常、 $C_nF_{2n+1}COOH$ （nは7~12の整数）にアルカリ金属水酸化物又はアンモニア水を加えることにより得られる。

【0018】本発明において使用される別の代表的な界面活性剤としては、好ましくは、以下の式2のものが挙げられる。

【0019】

あるのが適切である。

【0023】本発明では、重合の進行とともにポリマーの粒子径が増大すると分散体は不安定となるため、分散体の安定性を補う観点から、重合途中にアスペクト比の大きい粒子の発生を誘発しない程度に界面活性剤を追加添加してもよい。追加添加量は、水に対して、界面活性剤の濃度が0.2重量%を超えるようにしてもよい。アスペクト比が極端に大きいと分散体粒子間のからみ合いが発生し、水性分散液がゲル状となり安定な水性分散液が得られにくい。

【0024】本発明により得られるPTFEは、水性分散重合によって製造される。重合温度は、50~120℃で、重合圧力は、TFE自体の圧力である6~40kg/cm<sup>2</sup>Gにて行われるのが好ましい。開始剤には、ジコハク酸ペルオキシド、ジグルタル酸ペルオキシド等のペルオキシド又は過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩を単独で又は併用して用いるのが好ましい。また、開始剤は、亜硫酸ナトリウム等の還元剤と共用しレドックス系にして用いてもよい。更に、重合中に、ヒドロキノン、カテコール等のラジカル捕捉剤を添加したり、亜硫酸アンモニウム等のペルオキシドの分解剤を添加する等して重合中のラジカル濃度を調節することもできる。

【0025】上記重合の過程において、生成PTFEの分散液中の濃度が、好ましくは、20~40重量%に達した時点でTFEを系外にバージし、攪拌を停止し、重合を終了させる。次いでPTFEの水性分散液を抜き出した後、分散体を凝集させてPTFE粒子を分離回収する。

【0026】凝集は、好ましくは、以下のようにして行なわれる。例えば、水で希釈して PTFE 分散液の濃度を 10~20 重量%とした後、激しく攪拌して行う。場合によっては pH を調節してもよく、電解質や水溶性の有機溶剤等の凝集助剤を加えてもよい。適度な攪拌を行うことによって、PTFE 分散体が水から分離され、上記攪拌条件などにより適宜造粒及び整粒された PTFE のファインパウダーが得られる。

【0027】PTFE のファインパウダーの乾燥は、凝集で得られた湿潤粉末をあまり流動させない状態、好ましくは静置の状態を保ちながら、真空、高周波、熱風等で行われる。ファインパウダーは、小さな剪断力でも簡単にフィブリル化し、重合終了後の元の結晶構造を失う性質を有する。特に、延伸加工用途において加工性の低下を防止するため、高い温度での粉末間の接触や摩擦はファインパウダーに好ましくない。かくして、乾燥温度は 10~250℃が好ましく、特に 100~250℃が適切である。

【0028】延伸多孔質体は、好ましくは、以下の方法で製造される。即ち、PTFE のファインパウダー 100 g に対して、好ましくは 10~50 ml の潤滑剤を添加し、混合した後、密閉容器内で十分に熟成する。潤滑剤としては、例えばソルベントナフサ、ホワイトオイル等の石油系溶剤、トルオール類、ケトン類、エステル類等の炭化水素系溶剤、シリコンオイル、フッ素オイル、含フッ素化合物等が使用される。潤滑剤は、ファインパウダーを濡らし、かつ押し出し後は容易に蒸発除去できるものが好ましい。

【0029】潤滑剤を添加したファインパウダーを、好ましくは、1~50 kg/cm<sup>2</sup>程度の圧力で予備成形したのち、ペースト押し出す。場合によっては押し出し成形体をカレンダーリング等によってシート化することもできる。

【0030】押し出し時においてファインパウダー粒子の配向を促進することが好ましく、押し出し機のリダクションレシオ、即ち、 $R/R$  (パレル面積と押し出しダイの面積比) を充分とることが好ましい。 $R/R$  は 50~800 が好ましく、特に、 $R/R$  は 80~200 であるのが適切である。このとき、ペーストにかかる圧力、即ち、押し出し圧力は、100~1000 kg/cm<sup>2</sup> が好ましい。押し出し圧力が小さいほど成形性が良好であるが、あまりに小さいとファインパウダー粒子の配向が充分でなく、延伸性が低下する。

【0031】この後、押し出し成形体に含まれる潤滑剤を蒸発除去し、250℃以上の温度にて 2~50 倍に延伸して好ましい多孔質体を得られる。延伸温度が 250℃未満では延伸倍率の小さな多孔質体を得られやすく、一方、350℃を超えると、PTFE が融解するため多孔質体を得られにくい。

【0032】押し出し成形体の延伸は均一に行われること

が好ましい。ここでいう均一とは、成形体全体が均等に延伸されることであり、具体的には多孔質体の延伸方向に対する重量分布や孔径分布等が均一であることをいう。

【0033】延伸倍率は、2~50 倍程度で行うことが好ましい。延伸倍率が 2 未満では実質的に多孔質構造とならず、50 倍超では安定した多孔質構造とならず場合によっては延伸時に破断等が起こりやすい。また、延伸速度は、好ましくは、通常 50~1000%/秒で行われる。

【0034】本発明で得られた PTFE の水性分散液は塗料原料として使用でき、ロール、調理器具への塗装、ガラスクロス含浸加工等に使用できる。また、本発明のファインパウダーは延伸多孔質体の製造以外のペースト押し出し成形用の原料としても使用できる。特に、加工された延伸多孔質体は強度に優れ、耐水性衣料や、工業用品、例えば、バグフィルター、パッキン、ガスケット、その他の被覆用途等に有用である。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例 (例 1~6) 及び比較例 (例 7) で説明するが、これに限定されない。なお、例 1~例 7 は本発明の実施例であり、例 8 は比較例である。また、得られた重合体の各性質は下記の方法で測定した。

【0036】(1) 標準比重：粉末状の重合体の標準比重は、ASTM D1457-69 法に従い標準の成形試験試料で置換される水量によって測定した。この標準の成形試験試料は、成形粉末 12.0 g を、直径 2.86 cm の金型において 352 kg/cm<sup>2</sup> の圧力下に 2 分間保持し予備成形する。ついでこの成形体をオープン中で 300℃から 380℃まで 2℃/分で加熱し、380℃で 30 分保持し、1℃/分の速度で 294℃まで冷却した後、オープンから取り出し 23℃にて 3 時間以上保持した後測定試料とした。

【0037】(2) 延伸加工性評価試料の作成：ファインパウダー 50 g と炭化水素油である押し出し潤滑剤 (スーパーゾル F P 25、出光石油化学社商品名、) 11.8 ml を混合し、25℃で 1 時間以上熟成する。次にシリンダ (内径 9.95 mm) 付きの押し出しダイ (絞り角 30 度で内径 1 mm のオリフィスを有する) に上記混合物を充填し、20 kg の負荷をシリンダに挿入したピストンに加え 10 分保持する。この後ラムスピード 100 mm/分にて押し出しロッド状物を得る。押し出し後半において圧力が平衡状態になる部分における押し出し物をオープンに入れ、180℃にて潤滑剤を蒸発除去する。これを約 50 mm に切断し、延伸加工用試料とした。

【0038】(3) 延伸多孔質体の作成：上記試料を恒温槽付きの引張試験器を用い、チャック間距離 10 mm、温度 250℃、引張速度 200%/秒にて 10 倍の長さ (100 mm) に延伸した。

【0039】(4) 延伸多孔質体の強度測定: 延伸多孔質体4本の破断強度を測定し、その平均値を延伸多孔質体1本当たり破断強度(kg)とした。

【例1】クロロホルムを用い再結晶により精製したベルフルオロデカン酸( $C_{10}F_{19}COOH$ )4.9gをイオン交換水140mlに加え懸濁させた。これに2.9%アンモニア水7.1gを加えアンモニウム塩化した後、水及び過剰のアンモニアを留去することにより白色固体のベルフルオロデカン酸アンモニウム( $C_{10}F_{19}COONH_4$ )5.0gを得た。この界面活性剤の臨界ミセル濃度は0.0018モル/lであった。

【0040】脱イオン水634g、ベルフルオロデカン酸アンモニウムを0.435g、及びパラフィンワックス7.9gを攪拌機付の1000mlのオートクレーブに仕込み、系内をTFEで置換した。内温を65℃にし、16.0kg/cm<sup>2</sup>GまでTFEで昇圧した。

0.5重量%ジコハク酸ベルオキシド水溶液10mlを圧入し、重合を開始した。内圧を維持するようTFEを導入しながら、重合を継続した。TFEを70g添加したところで、0.791gのベルフルオロデカン酸アンモニウムを15mlの水に溶解して圧入し、重合を継続した。TFEを250g添加したところで、TFEをバージし、オートクレーブを冷却し重合を停止した。得られた水性分散液の固形分濃度は26.0重量%であった。

【0041】水性分散液の固形分濃度を約10重量%となるように水で希釈した後、機械攪拌によって上記の水性分散重合体を凝集し、水をろ別し、180℃で7時間乾燥して、PTFEのファインパウダーを得た。得られたPTFEの標準比重は2.170であった。このPTFEのファインパウダーを用いて、上述の方法に基づき成形し、延伸多孔質体の破断強度を評価したところ、破断強度は0.553kgであった。

【例2】脱イオン水634g、ベルフルオロデカン酸アンモニウムを0.436g、及びパラフィンワックス7.9gを攪拌機付の1000mlのオートクレーブに仕込み、系内をTFEで置換した。内温を65℃にし、16.5kg/cm<sup>2</sup>GまでTFEで昇圧した。0.5重量%ジコハク酸ベルオキシド水溶液10mlを圧入し、重合を開始した。内圧を維持するようTFEを導入しながら、重合を継続した。TFEを70g添加したところで、0.644gのベルフルオロオクタン酸アンモニウム( $C_{10}F_{17}COONH_4$ )を15mlの水に溶解して圧入し、重合を継続した。TFEを250g添加したところで、TFEをバージし、オートクレーブを冷却し重合を停止した。得られた水性分散液の固形分濃度は26.9重量%であった。

【0042】水性分散液の固形分濃度を約10重量%となるように水で希釈した後、機械攪拌によって上記の水性分散重合体を凝集し、水をろ別し、180℃で7時間

乾燥して、PTFEのファインパウダーを得た。得られたPTFEの標準比重は2.165であった。このPTFEのファインパウダーを用いて、上述の方法に基づき成形し、延伸多孔質体の破断強度を評価したところ、破断強度は0.533kgであった。

【例3】クロロホルムを用い再結晶により精製したベルフルオロデカン酸( $C_{10}F_{19}COOH$ )10gにイオン交換水30mlを加え懸濁させた。これに2.3N水酸化ナトリウム水溶液11gを加えナトリウム塩化した後、ろ過、精製することにより白色固体のベルフルオロデカン酸ナトリウム( $C_{10}F_{19}COONa$ )9.9gを得た。この界面活性剤の臨界ミセル濃度は0.0036モル/lであった。

【0043】初期仕込みに用いる界面活性剤をベルフルオロデカン酸ナトリウム( $C_{10}F_{19}COONa$ )0.440gに変更した以外は例2と同様にして重合を行った。得られた水性分散液の固形分濃度は26.7重量%であった。

【0044】上記水性分散液から、例1と同様にしてPTFEのファインパウダーを得た。得られたPTFEの標準比重は2.184であった。このPTFEのファインパウダーを用いて、上述の方法に基づき成形し、延伸多孔質体の破断強度を評価したところ、破断強度は0.531kgであった。

【例4】ベルフルオロオクタン酸( $C_{10}F_{17}COOH$ )をクロロホルムを用い再結晶により精製した。この界面活性剤の臨界ミセル濃度は0.0090モル/lであった。

【0045】初期仕込みに用いる界面活性剤を、上記精製したベルフルオロオクタン酸( $C_{10}F_{17}COOH$ )0.340gに変更した以外は例2と同様にして重合を行った。得られた水性分散液の固形分濃度は27.3重量%であった。

【0046】上記水性分散液から、例1と同様にしてPTFEのファインパウダーを得た。得られたPTFEの標準比重は2.170であった。このPTFEのファインパウダーを用いて、上述の方法に基づき成形し、延伸多孔質体の破断強度を評価したところ、破断強度は0.523kgであった。

【例5】ベルフルオロノナン酸アンモニウム( $C_{11}F_{21}COONH_4$ )及びベルフルオロウンデカン酸アンモニウム( $C_{11}F_{21}COONH_4$ )の臨界ミセル濃度を測定したところ、それぞれ0.0067モル/l、及び0.00048モル/lであった。

【0047】初期仕込みに用いる界面活性剤を、ベルフルオロノナン酸アンモニウム( $C_{11}F_{21}COONH_4$ )及びベルフルオロウンデカン酸アンモニウム( $C_{11}F_{21}COONH_4$ )=1/1(mol比)の混合物0.436gに変更した以外は例2と同様にして重合を行った。得られた水性分散液の固形分濃度は25.9重量%であ

た。

【0048】上記水性分散液から、例1と同様にしてPTFEのファインパウダーを得た。得られたPTFEの標準比重は2.173であった。このPTFEのファインパウダーを用いて、上述の方法に基づき成形し、延伸多孔体の破断強度を評価したところ、破断強度は0.566kgであった。

【例6】ペルフルオロオクタンスルホン酸アンモニウム( $C_8F_{17}SO_3NH_4$ )の臨界ミセル濃度を測定したところ0.0055モル/lであった。界面活性剤として、かかるペルフルオロオクタンスルホン酸アンモニウム( $C_8F_{17}SO_3NH_4$ )を使用し、初期仕込みを0.425gに、TFEが70g時の添加量を0.773gに変更した以外は例1と同様にして重合を行った。得られた水性分散液の固形分濃度は26.5重量%であった。

【0049】上記水性分散液から、例1と同様にしてPTFEのファインパウダーを得た。得られたPTFEの標準比重は2.187であった。このPTFEのファインパウダーを用いて、上述の方法に基づき成形し、延伸多孔体の破断強度を評価したところ、破断強度は0.489kgであった。

【0050】【例7】フッ化カリウムの存在化でHFPOトリマーからなるオリゴマーを得た後、加水分解してカルボン酸とし、このカルボン酸95gに29%アンモニア水16.8gを加えてアンモニウム塩化した後、水及び過剰のアンモニアを溜去することによりワックス状の $C_8F_{17}OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 96gを得た。この界面活性剤の界面ミセル濃度は、0.018モル/lであった。

【0051】例1において、初期仕込みに用いる界面活性剤及びTFE70gを添加するときに加える界面活性剤をいずれも、ペルフルオロデカン酸アンモニウムから\*

\*それぞれ $C_8F_{17}OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ の0.421g、0.771gに変更した以外は、例1と同様にしてTFEの重合を行った。得られた水性分散液の固形分濃度は26.7重量%であった。

【0052】上記水性分散液から、例1と同様にしてPTFEのファインパウダーを得た。得られたPTFEの標準比重は2.167であり、このPTFEのファインパウダーを用いて、上述の方法に基づき成形し、延伸多孔体の破断強度を評価したところ、破断強度は0.501kgであった。

【0053】【例8】(比較例)

ペルフルオロオクタンスルホン酸アンモニウム( $C_8F_{17}SO_3NH_4$ )の臨界ミセル濃度を測定したところ、0.033モル/lであった。界面活性剤として、かかるペルフルオロオクタンスルホン酸アンモニウム( $C_8F_{17}SO_3NH_4$ )を使用し、初期仕込みを0.354gに、TFEが70g時の添加量を0.644gに変更した以外は例1と同様にして重合を行った。得られた水性分散液の固形分濃度は27.2重量%であった。

【0054】上記水性分散液から、例1と同様にしてPTFEのファインパウダーを得た。得られたPTFEの標準比重は2.172であった。このPTFEのファインパウダーを用いて、上述の方法に基づき成形し、延伸多孔体の破断強度を評価したところ、破断強度は0.477kgであった。

【0055】

【発明の効果】本発明の製造方法によるPTFEを含む水性分散液を凝集して得られるPTFEのファインパウダーは、これをペースト押し出し成形することにより、破断強度等の機械的特性の優れたPTFEの延伸多孔質体を与える。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA27 CA05 CA06 CC02Y  
CC03X CC04Y CC22X CC29Z  
DA38 DA39 DA43  
4J011 KA04 KA19 KB29  
4J100 AC26P CA01 EA05 EA06  
FA02 FA20 JA28

BEST AVAILABLE COPY